

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08183961 A**

(43) Date of publication of application: **16.07.96**

(51) Int. Cl

C10G 45/10
B01J 23/42
B01J 23/46
B01J 23/46
C10G 65/04
C10G 69/02
C10L 1/08
// C07B 61/00

(21) Application number: **06339185**

(22) Date of filing: **28.12.94**

(71) Applicant: **COSMO SOGO KENKYUSHO:KK**
COSMO OIL CO LTD

(72) Inventor: **CHIYODA OSAMU**
WATANABE KATSUYA
USUI ICHIJI
SUZUKI ETSUO
IDEI KAZUO

(54) HYDROGENATION OF LIGHT OIL

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method of hydrogenation and deep desulfurization of light oil with a specific catalyst under specific conditions.

CONSTITUTION: At least one selected from catalytic cracking oil, thermally cracking oil coker gas oil, hydrogenated light oil and desulfurized light oil is used as a feedstock and the catalytic reaction is carried out using a catalyst carrying one or more metals selected from platinum, rhodium and ruthenium on an inorganic oxide

carrier in an amount of 0.05-3wt.% calculated as an elementary metal at 300°C-380°C, 30-80kg/cm², 1.0-5.0/h⁻¹ liquid hourly space velocity, and 250-1,500/l hydrogen/oil ratio.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-183961

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 45/10	Z	9547-4H		
B 0 1 J 23/42	M			
23/46	3 0 1 M			
	3 1 1 M			
C 1 0 G 65/04		9547-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-339185	(71) 出願人	000130189 株式会社コスモ総合研究所 東京都港区芝浦1丁目1番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月28日	(71) 出願人	000105567 コスモ石油株式会社 東京都港区芝浦1丁目1番1号
		(72) 発明者	千代田 修 埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ スモ総合研究所研究開発センター内
		(72) 発明者	渡辺 克哉 埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ スモ総合研究所研究開発センター内
		(74) 代理人	弁理士 久保田 千賀志 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軽油の水素化処理方法

(57) 【要約】

【目的】 特定の触媒を用い、特定の条件下で、軽油を水素化及び深度脱硫を行う方法を提供する。

【構成】 接触分解軽油、熱分解軽油、直留軽油、コーカーガスオイル、水素化処理軽油、脱硫処理軽油のうちの少なくとも一種を原料油とし、無機酸化物からなる担体に、白金、ロジウム、ルテニウムから選ばれる1種類以上の金属を金属換算で0.05~3重量%含有している触媒を用い、圧力を30~80kg/cm²、温度を300℃~380℃、液空間速度を1.0~5.0/h⁻¹、水素/オイル比を250~1500リットル/リットルとして、接触反応を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 接触分解軽油、熱分解軽油、直留軽油、コーカーガスオイル、水素化処理軽油、脱硫処理軽油のうちの少なくとも一種を原料油とし、無機酸化物からなる担体に、白金、ロジウム、ルテニウムから選ばれる1種類以上の金属を金属換算で0.05～3重量%含有している触媒を用い、圧力を30～80kg/cm²、温度を300～380℃、液空間速度を1.0～5.0/h⁻¹、水素/オイル比を250～1500リットル/リットルとして、接触反応を行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、軽油の水素化処理方法に関し、特に、特定の触媒を用い、特定の条件下で、軽油を水素化、及び深度脱硫を行う方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ディーゼル燃料は、従来、原油の常圧蒸留により得られる特定の沸点範囲の直留留分に水素化等の処理を施した軽油留分からなる。しかし、この軽油留分は、原油単位量当たり限られた量しか含まれておらず、しかも原油の重質化、軽油留分の需要増大等により供給面の不安を抱えている。

【0003】上記の軽油留分の不足を補うブレンド基材として、接触分解装置より得られる特定の沸点範囲の軽質サイクルオイル（以下、LCO）が考えられる。上記した原油の重質化等により、軽油留分とは逆に、LCOは、余剰傾向にあり、供給性の面からはブレンド基材として最適である。

【0004】ところが、LCOは、ブレンドによりセタン価の低下、芳香族分の増大等の品質低下を招き、大気汚染物質として深刻な問題となっているディーゼルエンジンからの有害排出物質を著しく増加させる。中でも、特に、2環以上の芳香族分、いわゆる多環芳香族分が最も悪影響を及ぼしている。さらに、LCOは、芳香族分が多いことから、そこに含まれている硫黄分も難脱硫性の化合物（例えば、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン）が多く、深度脱硫が困難である。その上、独特の着色を呈し、色相面での品質も劣っている。従って、LCOの利用には、これらの問題点を解決する必要がある。

【0005】ところで、芳香族分を水素化処理するという試みは、従来から行われてきている。しかし、芳香族分の水素化処理の際に使用される代表的な触媒として知られている、Ni、Pt、Pdを活性金属とした触媒は、耐硫黄性がない。従って、このような触媒は、原料中に含まれる硫黄分が通常1ppm以下という低硫黄雰囲気下でしか運転することができない。

【0006】また、Re等を添加することにより、耐硫黄性の向上を図っているケースもあるが、1000pp

mを越える硫黄分の存在下での長期連続運転を可能にさせるには至っていない。この点につき、特開平6-1726号公報等では、触れてはいるものの、回分系の反応についてであり、連続流通式の反応では困難であると考えられる。

【0007】そのため、特開昭63-291985号公報では、NiWを使用して脱硫反応条件の変更を行っている。しかし、ここでは、100kg/cm²程度の水素分圧を必要とするため、高压装置を使用しなければならない。

【0008】さらに、接触分解油中には難脱硫性の化合物が存在するため、生成油中の硫黄分を所定レベル以下にするには、効率的な深度脱硫が必要とされている。

【0009】本発明は、硫黄含有量が少なく、かつ排ガス中の環境汚染物質を低減できる燃料油を低コストで提供するために、LCO等を含む軽油留分を原料とし、反応圧力を上げることなく、耐硫黄性の触媒を用いて、水素化処理、特に水素化と深度脱硫とを行う処理方法を提供することを目的とする。

20 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため検討を重ねた結果、意外にも白金、ロジウム、ルテニウムを含有させた触媒を使用して、比較的 low コストで実施できる水素/オイル比の高い領域で反応を行わせたところ、Ni、Pdを含有させた触媒のように活性劣化を引き起こすことなく、またNiWやCoMoよりも高い水素化及び脱硫活性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

30 【0011】すなわち、本発明は、接触分解軽油、熱分解軽油、直留軽油、コーカーガスオイル、水素化処理軽油、脱硫処理軽油のうちの少なくとも一種を原料油とし、無機酸化物からなる担体に、白金、ロジウム、ルテニウムから選ばれる一種以上を金属換算で0.05～3重量%含有している触媒を用い、圧力（水素分圧）を30～80kg/cm²、温度を300℃～380℃、液空間速度を1.0～5.0/h⁻¹、水素/オイル比を250～1500リットル/リットル（以下、L/L）として、接触反応を行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法を要旨とする。

40 【0012】本発明において使用される触媒は、担体の無機酸化物としては、種々のものが使用でき、例えば、シリカ、アルミナ、ボリア、マグネシア、チタニア、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、シリカートリア、シリカーベリリア、シリカーチタニア、シリカーボリア、アルミナージルコニア、アルミナーチタニア、アルミナーボリア、アルミナークロミナ、チタニア-ジルコニア、シリカーアルミナートリア、シリカーアルミナージルコニア、シリカーアルミナーマグネシア、シリカーマグネシア-ジルコニアが好ましく、より好ましくはアルミナ、シリカーアルミナ、ア

ルミナーボリア、アルミナーチタニア、アルミナージルコニアであり、さらに好ましくはアルミナのうちのγ-アルミナである。これらの無機酸化物は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0013】上記の無機酸化物からなる担体には、ゼオライト、モレキュラーシーブ等の無機結晶性化合物、あるいはモンモリロナイト、カオリン、ベントナイト、アダパルガイド、ボーキサイト、カオリナイト、ナクライト、アノーサイト等の粘土鉱物等を、単独で、あるいは2種以上を組み合わせる含ませることができる。

【0014】以上の各成分からなる担体の比表面積、細孔容積、平均細孔径は、いずれも特に制限されるものではないが、難脱硫性物質までもを除去し、優れた水素化活性を有する触媒とするためには、比表面積は250 m²/g以上、細孔容積は0.3～1.2 cc/g、平均細孔径は50～130 Åが好ましい。

【0015】以上の担体に含有させる金属としては、白金、ロジウム、ルテニウムの化合物が挙げられる。これらの化合物の具体例としては、塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、リン酸塩、有機酸塩が挙げられ、好ましくは塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩である。これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせる使用することができる。

【0016】これら金属成分の含有割合は、金属換算で、触媒の重量を基準として、0.05～3重量%、好ましくは0.1～3重量%である。金属成分が0.05重量%未満では、金属の活性が十分に発現せず、3重量%を超えると、活性金属の分散性が悪くなるのみならず、活性金属を含有させる効果が飽和してしまい、不経済となる。

【0017】上記の担体に、白金、ロジウム、ルテニウムを含有させる方法、すなわち本発明で使用する触媒の調製方法は、幾つかの公知の方法が採用される。

【0018】その1つの方法としては、上記の担体に、上記の金属化合物を水、アルコール類、エーテル類、ケトン類などの溶媒に溶解させた溶液を1段以上の含浸処理によって担持させる含浸法が挙げられる。なお、この含浸法において、含浸処理回数が複数にわたる場合、各含浸処理間に、乾燥・焼成を行ってもよい。

【0019】他の方法としては、上記の担体に、上記の金属化合物を溶解させた溶液を噴霧する噴霧法、あるいは上記金属成分を化学的に蒸着させる化学蒸着法を挙げることができる。

【0020】さらに、別の方法としては、成型前の上記の担体成分に、上記の金属成分の一部あるいは全部を含有させて成型する混練法、共沈法、アルコキシド法を挙げることができる。

【0021】以上種々の製法によって調製される本発明における触媒の比表面積、細孔容積、平均細孔径、細孔径分布も、特に制限されるものではないが、前述の担体

の場合と同様に、難脱硫性物質までもを効率的に除去するためには、比表面積が200～400 m²/g、細孔容積が0.3～1.2 cc/g、平均細孔径が60～120 Å、細孔径分布（平均細孔径±15 Åの細孔径を有する細孔の割合）が70%以上が好ましい。

【0022】また、本発明において、上記原料油の水素化処理条件としては、圧力（水素分圧）が30～80 kg/cm²、好ましくは35～60 kg/cm²、温度が300～380℃、好ましくは330～360℃、液空間速度を1.0～5.0 hr⁻¹、好ましくは1.5～4.0 hr⁻¹、水素/オイル比を250～1500 L/L、好ましくは400～1400 L/L、より好ましくは500～1200 L/Lとする。

【0023】圧力（水素分圧）が30 kg/cm²未満であると、水素化活性及び脱硫活性が低すぎてしまい、80 kg/cm²を越えると、これだけの高压に耐え得る高コストの設備を要し、不経済となる。温度が300℃未満であると、触媒活性が低すぎてしまい、380℃を越えると着色が発生したり、触媒寿命の低下等の問題が出てくる。液空間速度が5.0 hr⁻¹を越えると、触媒と原料油との接触時間が短くなりすぎて、触媒活性が十分に発揮されず、1.0 hr⁻¹未満であっても、この接触効果が飽和するのみならず、処理効率が低下してしまう。

【0024】水素/オイル比は、従来の一般的なLCOあるいは直留軽油留分の水素化反応における150 L/Lに比べ、本発明においては、上記のように極めて高い領域で行うが、250 L/L未満であると、触媒上に吸着された硫黄が容易に脱離せず、従って充分な水素化及び脱硫活性が得られず、逆に1500 L/Lを超えると、過剰に水素を消費することになり、処理コストが増大してしまう。

【0025】前述の原料油を、上記の条件で水素化処理する本発明を商業規模で行う場合には、上記の触媒を、適当な反応器において、固定床、移動床または流動床として使用し、該反応器に上記の原料油を導入し、上記の条件下において処理すればよい。最も一般的には、上記の触媒を固定床として維持し、原料油が該固定床を下方の通過するようにする。触媒は、単独の反応器で使用することもできるし、連続した幾つかの反応器を使用することもできる。

【0026】

【実施例】

実施例1

担体として比表面積372 m²/g、細孔容積0.65 cc/gのγ-アルミナを使用し、活性金属担持量としてPt/A1₂O₃（白金1重量%）の触媒を用いて、表1の条件にて水素化処理を行った。反応開始10日目における生成油の性状を表4に示す。

【0027】

【表1】

原料油：LCO；比重；(15/4℃) 0.8701
粘度；(@30℃) 1.941 cSt
蒸留性状；(IBP)；164℃
(50%点)；235℃
(EP)；325℃
硫黄分；0.12重量%
窒素分；290 ppm
飽和分；40容積%
1環アロマ；36容積%
2環アロマ；22容積%
3環アロマ；2容積%
反応条件：反応温度；350℃
反応圧力(水素分圧)；35 kg/cm ²
液空間速度；4.0 hr ⁻¹
水素/オイル比；870 L/L
装置；固定床方式による高圧流通式反応装置
触媒の前処理条件：圧力(水素分圧)；35 kg/cm ²
雰囲気；水素ガス流通下
温度；ステップ昇温
100℃にて2 hr
250℃にて2 hr
350℃にて2 hr

IBP；初留点

EP；終点

【0028】実施例2

使用した触媒がロジウム1重量%であり、水素/オイル比を1200 L/Lとした以外は実施例1と同様にして水素化処理を行った。反応開始10日目における生成油の性状を表4に併せて示す。

【0029】実施例3

使用した触媒がルテニウム1重量%であり、水反応温度を360℃、水素/オイル比を1500 L/Lとした以外は実施例1と同様にして水素化処理を行った。反応開始10日目における生成油の性状を表4に併せて示す。

【0030】実施例4

使用した触媒が白金3重量%であり、水素分圧を60 kg/cm²、反応温度を300℃、液空間速度を5.0 hr⁻¹、水素/オイル比を500 L/Lとした以外は実施例1と同様にして水素化処理を行った。反応開始10日目における生成油の性状を表4に併せて示す。

【0031】実施例5

使用した原料が表2に示すものであること以外は実施例1と同様にして水素化処理を行った。反応開始10日目における生成油の性状を表4に併せて示す。

【0032】

【表2】

原料油：LCO；比重；(15/4℃) 0.8699
粘度；(@30℃) 2.233 cSt
蒸留性状；(IBP)；170℃
(50%点)；246℃
(EP)；340℃
硫黄分；0.29重量%
窒素分；290 ppm
飽和分；44容積%
1環アロマ；35容積%
2環アロマ；19容積%
3環アロマ；2容積%

* 【0033】実施例6

反応条件の水素/オイル比を1400 L/Lとする以外は実施例5と同様にして水素化処理を行った。反応開始10日目における生成油の性状を表4に併せて示す。

【0034】実施例7

使用した触媒が白金0.1重量%であり、水素分圧を80 kg/cm²、反応温度を330℃、液空間速度を1.0 hr⁻¹、水素/オイル比を250 L/Lとした以外は実施例1と同様にして水素化処理を行った。反応

開始10日目における生成油の性状を表4に併せて示す。

【0035】実施例8

使用した触媒が白金0.05重量%であり、水素分圧を 30 kg/cm^2 、反応温度を 380°C 、液空間速度を 1.5 hr^{-1} 、水素/オイル比を 400 L/L とした以外は実施例1と同様にして水素化処理を行った。反応開始10日目における生成油の性状を表4に併せて示す。

*

触媒の前処理条件：圧力（水素分圧）； 35 kg/cm^2
雰囲気；硫化水素/水素の混合ガス流通下
温度；ステップ昇温
100℃にて2hr
250℃にて2hr
350℃にて2hr

【0038】比較例2

使用した触媒が $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NiO}=50$ 重量%)であること以外は実施例1と同様にして水素化処理を行った。反応開始10日目における生成油の性状を表4に併せて示す。

【0039】比較例3

使用した触媒がPd1重量%であること以外は実施例1と同様にして水素化処理を行った。反応開始10日目における生成油の性状を表4に併せて示す。

【0040】比較例4

反応条件における水素/オイル比が 200 L/L であること以外は実施例1と同様にして水素化処理を行った。反応開始10日目における生成油の性状を表4に併せて ※30

*【0036】比較例1

使用した触媒が $\text{Ni-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NiO}:\text{WO}_3=5:20$ 重量%)で、かつ触媒の前処理を表3の条件で行ったこと以外は実施例1と同様にして水素化処理を行った。反応開始10日目における生成油の性状を表4に併せて示す。

【0037】

【表3】

※示す。

【0041】比較例5

20 反応に使用した原料が実施例5と同様であること以外は比較例1と同様にして水素化処理を行った。反応開始10日目における生成油の性状を表4に併せて示す。

【0042】比較例6

使用した触媒が $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CoO}:\text{MoO}_3=5:20$ 重量%)であること以外は比較例5と同様にして水素化処理を行った。反応開始10日目における生成油の性状を表4に併せて示す。

【0043】

【表4】

	Sp	飽和分	1環	2環	3環
実施例					
1	15	44	47	9	0
2	50	45	46	9	0
3	55	44	48	8	0
4	15	48	45	7	0
5	185	46	43	11	0
6	125	49	43	8	0
7	40	46	45	9	0
8	10	48	44	8	0
比較例					
1	35	42	48	10	0
2	600	39	38	22	1
3	650	40	42	17	1
4	670	41	45	13	1
5	130	44	46	9	1
6	110	44	42	13	1

Sp ; 生成油中の硫黄分 wt ppm

飽和分、1環アロマ、2環アロマ、3環以上アロマ ; 容積%

【0044】また、実施例1において、反応開始後50日目までの脱硫活性の状況を図1に示す。

【0045】表4及び図1から明らかなように、本発明によれば、硫黄分が高い雰囲気下において、芳香族化合物、特に多環芳香族化合物の水素化処理、及び脱硫処理を高効率で行うことができるとともに、この高効率を長期間安定して維持することができると判る。

【0046】

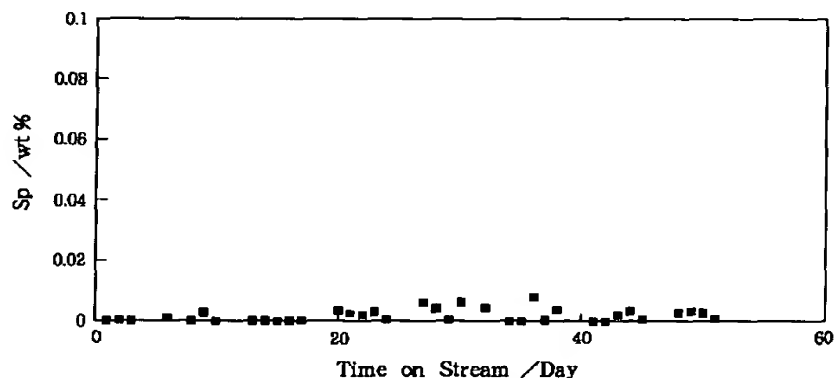
【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、硫黄分が1000 ppmを超える原料油においても、反 *

* 応圧力（水素分圧）を上げることなく、水素化処理及び深度脱硫、特に2環以上の芳香族の水素化処理を行うことができる。この結果、本発明によれば、原料油がL O C等の低品質のものであっても、硫黄含有量が少なくしかも排ガス中の環境汚染物質を低減した高品質の製品燃料油を低コストで提供することができる。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1における反応開始後50日目までの脱硫活性の状況を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 69/02		9547-4H		
C 1 0 L 1/08		6958-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

(72)発明者 薄井 一司
埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内

(72)発明者 鈴木 悦夫
埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内

(72)発明者 出井 一夫
埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内